



(19)  European Patent Office
Office européen des brevets

A standard linear barcode consisting of vertical black bars of varying widths on a white background.

(11) Veröffentlichungsnummer: 0 530 590 A1

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 92114120.6

⑤1 Int. Cl.⁵: C08L 21/00, C08K 5/39

Anmeldetag: 19.08.92

⑩ Priorität: 30.08.91 DE 4128869
04.08.92 DE 4225684

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.03.93 Patentblatt 93/10

⑧ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL

⑦ Anmelder: HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT
Patentabteilung / PB 15 - Postfach 13 20
W-4370 Marl 1 (DE)

72 Erfinder: Wolpers, Jürgen, Dr.

**Hetfeld 15 c
W-4358 Haltern(DE)**

Erfinder: Zerpner, Dieter, Dr.

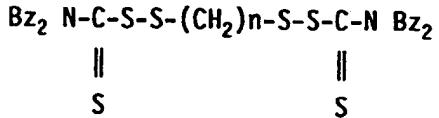
**Neulandstrasse 110
W-4970 Münster**

W-4370 Marl(DE)
Erfinder: Nardoick

Erfinder: Nordsiek, Karl-Heinz, Dr.
Neumarkstrasse 4

54 Verfahren zur Herstellung von Dienkautschuk-Vulkanisaten.

57 Verfahren zur Herstellung von Dienkautschuk-Vulkanisaten, wobei die Vulkanisation in Gegenwart von 1 bis 4,5 Teilen Vernetzungsstoffen mit der Formel



mit n gleich 2 oder 6 und Bz gleich Benzyl, bei gleichzeitiger Anwesenheit einer sehr geringen Menge an Schwefel und einer geringen Menge an Merkapto- oder Sulfenamidbeschleuniger oder Mischungen derselben bei Temperaturen von 140 bis 200 °C durchgeführt wird.

Man erhält bei Einsatz wirtschaftlicher Mengen und unter Vermeidung von Ausblütherscheinungen im Vulkanisat nach relativ kurzen Vulkanisationszeiten Elastomere von bisher unerreichter hervorragender Alterungsbeständigkeit und Reversionsbeständigkeit.

EP 0 530 590 A1

5 Di nkautschuk g hör n zu den am häufigsten verw ndeten Allzweckkautschuk n. Man versteht darunter Polymer und Copolymer aus Butadien, Styrol und auch Isopren. Auch der Naturkautschuk sowie das synthetisch Polyisopren sind als Dienkautschuk anzusehn. Diese Kautschuke sind wohlfeil, in großen Mengen verfügbar und wirken gut. Allgemein ist es schwierig für diese Kautschukgruppe eine strukturbedingte, nur begrenzte bis ungenügende aerobe und anaerobe Alterungsbeständigkeit und Wärmestabilität ihrer Schwefelvulkanisate.

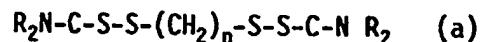
10 Unter anaerober Alterung versteht man das Verhalten des Vulkanisates unter Luftausschluß, auch z. B. in der Heizform, wo längere Reaktionszeiten bei vielen Dienkautschuken zur sogenannten Reversion führt. Hierunter versteht man den Abfall wichtiger Materialeigenschaften wie Zugfestigkeit, Reißdehnung, Modul und dynamischer Eigenschaften, wenn die Mischung länger als bis zum Optimum geheizt wird. Das Phänomen der Reversion läßt sich am einfachsten anhand einer sogenannten Vulkameterkurve nach DIN 53 529 beobachten.

15 Die aerobe Alterung andererseits umfaßt alle Vorgänge der natürlichen Alterung in Gegenwart von Luftsauerstoff, auch bei erhöhten Temperaturen, wie z. B. Fahrzeugreifen unter Betriebsbedingungen.

20 Die geschilderten Mängel in der aeroben und anaeroben Alterung sind bei Naturkautschuk und Polyisopren besonders ausgeprägt.

25 Um diesen Nachteil zumindest teilweise auszugleichen, hat man neben dem Einsatz von Antioxidanzien eine Reihe alternativer Vulkanisationsrezepturen angewandt. Hierzu gehören sogenannte Schwefelspender wie Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD), Dimorpholindisulfid (DTDM) und ähnliche Verbindungen oder sogenannte EV-Systeme, die den eingesetzten Schwefel rationeller verwenden, indem man eine größere Menge Beschleuniger bei niedrigerer Schwefeldosierung einsetzt. Bei diesen Vulkanisationssystemen ist jedoch wegen der geringeren Anvulkanisationszeit die Verarbeitungssicherheit häufig beeinträchtigt. Auch die mit EV-Systemen hergestellten Vulkanisate weisen verschiedene Nachteile auf, wozu besonders deren erhöhte Ermüdungsanfälligkeit bei dynamischer Dauerbelastung gehört. Außerdem besteht bei Einsatz von TMTD und generell bei niedermolekularen Dithiocarbamaten die Gefahr der Bildung von krebsfördernden Nitrosaminen in erheblicher Menge. Vor allem aber sind die erzielbaren Verbesserungen der Alterungsstabilität noch nicht überzeugend, sondern lassen überwiegend noch zu wünschen übrig.

30 Ein anderer Weg zur Verbesserung der thermischen Stabilität von Dienkautschuk-Vulkanisaten wurde in EP-OSS 0 385 072 und 0 432 417 vorgeschlagen: Hier werden als alleinige Vernetzungsmittel Verbindungen mit die übliche Schwefelvulkanisation beschleunigenden Resten der allgemeinen Struktur



- 35 - mit R = Ethyl und n = 2 (EP-OSS 0 385 072), hiernach BDTE genannt, und
 40 - mit R = Benzyl, n = 2 (EP-OSS 0 432 417), hiernach BDBzTE genannt,
 - sowie mit n = 6, hiernach BDBzTH genannt (EP-OSS 0 432 417), eingesetzt.

45 Die Beispiele belegen, daß z. B. mit 4,5 Teilen BDTE oder 7 Teilen BDBzTE auf 100 Teile Kautschuk Vulkanisate von sehr guter Alterungsstabilität zu erhalten sind. Auch BDBzTH mit einer längeren Netzbrücke wird als Vergleichsbeispiel herangezogen (EP-OSS 0 432 417, Tabelle 1 a, Beispiele 1 a bzw. Da). Nicht verschwiegen werden jedoch auch die Nachteile des Systems:

- 50 a) BDTE ist anfällig für die Bildung gefährlicher Nitrosamine.
 b) Mit den Vernetzern BDBzTE und BDBzTH läuft die Vulkanisationsreaktion wesentlich langsamer ab (t_{90} -Werte von 29 min. bzw. 34,3 min., so daß bei 150 °C unwirtschaftlich lange Vulkanisationszeiten von 40 min. und länger benötigt werden).
 c) Aufgrund des hohen Molekulargewichtes von BDBzTE und BDBzTH müssen, um brauchbare Vulkanisateigenschaften zu erzielen, mindestens 7 Teile pro 100 Teile Kautschuk eingesetzt werden, was eine wirtschaftliche Belastung der Verfahren nach EP-OSS 0 385 072 und 0 432 472 darstellt.
 Ferner besteht bei Einsatz so großer Mengen an Chemikalien die Gefahr, daß die entstehenden Folgeprodukte im Zuge der Vulkanisation im Elastomeren nicht mehr ausreichend löslich sind, sondern 55 zu unerwünschten Ausblüherscheinungen führen.

In beiden genannten Patentschriften wird ausdrücklich auf die negative Auswirkung generell von Schwefelzusätzen hinsichtlich der Stabilität des Vulkanisates gegen Reversion aufmerksam gemacht.

Die vorgenannten Europäischen Patentanmeldungen liefern somit einen Anhaltspunkt, wie man Dienkautschuk-Vulkanisate hervorragender Alterungsstabilität mit wirtschaftlich und technisch vertretbaren Mengen an Vernetzungssubstanzen bei akzeptablen Vulkanisationszeiten erhalten kann.

Die beiden DE-PSS 22 65 382 und 22 56 511 befassen sich sehr ähnlich mit dem in der Vorbildung niederrangigen allgemeinen Formel

A-S-S-R-S-S-A' (b)

wobei die Reste A und A' eine große Anzahl von Beschleunigerresten, u.a. auch N-substituierte Thiocarbamoyl-Reste, und R einen fast beliebigen zweiwertigen organischen Rest darstellen. Daraus ergibt sich eine äußerst große Auswahl von Substanzen, von denen einige in den Beispielen eingesetzt werden. Darunter befindet sich auch eine analoge Substanz gemäß der allgemeinen Formel (a) mit R = Methyl und n = 2, hiernach BDMTE genannt. Diese wird in der DE-PS 22 65 382 auch zusammen mit Schwefel eingesetzt (Spalte 31/32, Tabelle VII), jedoch zeigen die Versuche, daß bereits geringe Mengen Schwefel (0,3 bis 1 %) zu unerwünschten Reversionserscheinungen führen. Ausdrücklich wird eingeraumt, daß Ansätze ohne Schwefelzusatz eine größere Reversionswiderstandsfähigkeit aufweisen (Spalte 32, Zeile 1 bis 11).

In der DE-PS 22 56 511 werden BDMTE und BDTE als Vernetzungsstoffe eingesetzt. Hier wird auf die ungünstige Vernetzungsdichte der Vulkanisate als Nachteil hingewiesen (Spalte 21, Zeilen 12 bis 27), die durch Zusätze von 0,5 - 1,5 Teilen Schwefel ausgeglichen werden können, womit man sich jedoch wieder eine erhöhte Reversionsanfälligkeit der Kautschukmischungen einhandelt.

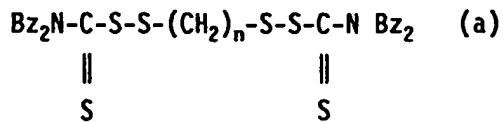
Generell ist gegenüber dem zuletzt genannten Stand der Technik zu bemängeln, daß das Ausbleiben von Reversionserscheinungen in der Rheometerprüfung als einziges Kriterium für die thermische Stabilität verwendet wird. Wie eingangs von uns jedoch dargestellt, sagt die Rheometerprüfung allenfalls etwas über die anaerobe Alterung aus - und auch dies nur unvollständig, da die Rheometerkurve lediglich eine Aussage über das Drehmoment des Vulkanisates liefert. Keine Angaben werden in den DE-PSS 22 65 382 und 22 56 511 über die aerobe Alterungsbeständigkeit gemacht, die viel relevantere Anhaltspunkte zur Beständigkeit des Vulkanisates im praktischen Einsatz liefert. Diese Aussagen gewinnt man vorzugsweise durch Lagerung von Vulkanisatproben in einem Umlaufschrank und bei einer dauernden Temperaturbelastung von 100 °C über einen Zeitraum von 3, 7 oder 14 Tagen (gemäß DIN 53 508). Nach Ablauf dieser Zeit, die für Naturkautschuk, cis-Polyisopren, cis-Polybutadien und deren Verschnitten eine außerordentlich harte Belastung darstellt, werden alle relevanten Elastomereigenschaften wie Zugfestigkeit, Reißdehnung, Spannungswert, Härte, Rückprallelastizität, gegebenenfalls auch die dynamischen Eigenschaften und der Abriebwiderstand gemessen. Somit gewinnt man einen umfassenden Einblick in die thermische Alterungsbeständigkeit des Elastomeren.

Es bleibt daher festzuhalten, daß der bekannte Stand der Technik kein brauchbares Verfahren liefert, um unter angemessenen Bedingungen zu thermo- und alterungsstabilen Vulkanisaten von Dienkautschuken unter praktischen Einsatzbedingungen zu gelangen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht somit darin, ein thermisch widerstandsfähiges d.h. sowohl ein reversionsbeständiges als auch insbesondere alterungsstabiles Vernetzungssystem für Naturkautschuk und synthetische Dienkautschuke zu finden, das die Nachteile der bekannten Systeme vermeidet. Das bedeutet im einzelnen:

1. Vulkanisationsgeschwindigkeit wie bei herkömmlichen Schwefel/Beschleuniger-Systemen.
2. Vernetzungsausbeute, gemessen an Vulkaniseigenschaften wie Zugfestigkeit, Spannungswert und Druckverformungsrest, wie bei konventionellen Schwefel/Beschleunigersystemen.
3. Reversionsbeständigkeit, d. h. anaerobe Alterungsbeständigkeit.
4. Hervorragende aerobe Alterungsbeständigkeit der Vulkanisate.
5. Reduzierung der Einsatzmenge an Vernetzer aus technischen Gründen (Ausblühgefahr) wie auch aus wirtschaftlichen Gründen.

Eine Lösung des Problems unter Erfüllung aller Vorgaben wurde nun in überraschender Weise dadurch erreicht, daß man Vernetzer mit der Formel



mit Bz = Benzyl, n = 2 (BDBzTE) oder
 n = 6 (BDBzTH),

- 10 unter gleichzeitiger Verwendung sehr geringer, fast katalytischer Mengen Schwefel sowie zusätzlich einer geringen Menge Merkapto- oder Sulfenamidbeschleuniger oder Mischungen derselben als Vulkanisationssystem einsetzt. Der Beschleuniger dient dabei zur Feinabstimmung bei der Steuerung der Vulkanisationskinetik.

Unter den nun gefundenen Voraussetzungen kann man bei der Vulkanisation von Dienkautschuken wie

- 15 z. B. Naturkautschuk (NR), cis-Polyisopren (cis-IR), cis-Polybutadien (cis-BR), Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) oder deren Verschnitten die Einsatzmenge der Vernetzer BDBzTE oder BDBzTH auf 1 bis 4,5 Teile, vorzugsweise 2 bis 4 Teile, pro 100 Teile Kautschuk reduzieren, wenn man gleichzeitig 0,05 bis 0,3 Teile, vorzugsweise 0,1 bis 0,2 Teile, Schwefel und 1 bis 2,5 Teile, vorzugsweise 1,3 bis 1,8 Teile, Merkaptobeschleuniger oder 0,2 bis 0,8 Teile, vorzugsweise 0,3 bis 0,5 Teile, Sulfenamidbeschleuniger einsetzt, ohne
 20 daß bei den mechanischen Eigenschaften nach Alterung die geringsten Abstriche gegenüber Vulkanisaten aus der langsamen Vernetzung mit 6 bis 7 Teilen dieser Vernetzer allein gemacht werden müssen.

Bevorzugt sind jedoch Mischungen mit 0,3 bis 2,5 Teile, besonders bevorzugt 0,6 bis 1,5 Teile, Merkapto- und 0,1 bis 0,8 Teile, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,6 Teile, Sulfenamidbeschleuniger, neben den oben angegebenen Mengen an Vernetzer und Schwefel.

- 25 Als bevorzugte Beschleuniger finden Zink-2-merkaptobenzthiazol (ZMBT), Dibenzothiazyldisulfid (MBTS) und N-tert-butyl-2-benzothiazylsulfenamid (TBBS) Verwendung, andere Merkapto- oder Sulfenamidbeschleuniger sind jedoch durchaus im Rahmen der Erfahrung anwendbar.

- Die gefundenen Werte zeigen, daß gegenüber der ausschließlichen Verwendung der Vernetzer sogar noch deutliche Verbesserungen zu erzielen sind. Dieses Ergebnis war im Hinblick auf den bekannt 30 ungünstigen Einfluß von Schwefel auf das Reversions- und Alterungsverhalten von Elastomeren keineswegs zu erwarten.

- Als Dienkautschuke eignen sich Naturkautschuk, cis-Polyisopren, cis-Polybutadien sowie auch herkömmlicher SBR, der sowohl nach Lösungs- als auch nach Emulsionsverfahren hergestellt sein kann. Dazu kommen in gleicher Weise Vinyl-Polybutadien und Vinyl-SBR in Frage. Auch die Anwendung von Nitrikautschuk und Polyoctenamere (TOR) ist möglich. Gleich gute Ergebnisse werden auch mit Verschnitten dieser Polymeren untereinander erhalten. Außerdem können die Kautschuke ölfrei oder ölverstreckt zum Einsatz kommen.

- 35 Die aufgeführten Kautschuktypen werden in Compounds üblicher Zusammensetzung vulkanisiert, d. h. in Mischungen, die Füllstoffe wie Ruße oder Siliziumdioxid, Öle, Kautschukhilfsmittel, Zinkoxid, Stearinsäure, Antioxidantien und gegebenenfalls Ozonschutzmittel in den üblichen Mengen enthalten. Der Einsatz der genannten Antioxidantien (ASM) ist für die Wirkung der erfundungsgemäßen Systeme jedoch nicht erforderlich. Das erfundungsgemäße System liefert auch ohne ASM wesentlich alterungsstabile Vulkanisate als ASM bei einem herkömmlichen System. Die Herstellung der Kautschukmischungen erfolgt in üblicher Weise in Innenmischern (Knetern), gegebenenfalls auch auf Walzwerken.
- 45 Die Herstellung der Vernetzersubstanzen ist in den EP-OSS 0 385 072 und 0 432 417 im einzelnen beschrieben, so daß an dieser Stelle hierauf verzichtet werden kann.

- 50 Die Vulkanisation der fertigen Mischungen kann bei den üblichen Temperaturen, d. h. bei 140 - 200 °C erfolgen. Der Vorteil des erfundungsgemäßen Systems liegt darin, daß man bei höheren Temperaturen vulkanisieren kann, ohne daß sich Reversionserscheinungen mit den bekannten negativen Auswirkungen auf die Vulkaniseigenschaften bemerkbar machen. Man erhält Gummiateile von hervorragender Alterungsbeständigkeit, die für die verschiedenen Einsatzgebiete von großer Bedeutung sind, wie z. B. für Fahrzeugreifen, technische Elastomer-Artikel wie Motorlager und viele andere Anwendungen bei erhöhten Temperaturen.

- Neben den o. g. besonders bevorzugten Beschleunigern kommen auch prinzipiell Beschleuniger auf 55 Triazinbasis in Frage.

Die Vorteile der erfundungsgemäßen Vernetzungssysteme werden anhand der nachfolgenden Beispiele ersichtlich. Die in den Tabellen aufgeführten Eigenschaften werden nach den Prüfvorschriften der einschlägigen DIN-Normen ermittelt.

Die Zugfestigkeit und Rißdehnung wurden gemäß DIN 53 504 bestimmt. Der Spannungswert, auch Modul g nannt, bei 100 bzw. 300 % Dehnung wurde gemäß DIN 53 504 bestimmt.

Die Strukturfestigkeit wurde nach Pohl (vgl. S. Boström, Kautschuk-Handbuch, Band 5, Seite 123) bestimmt.

5 Die bleibende Dehnung (Zugverformungsrest) wurde gemäß DIN 53 518 bestimmt.

Die Härte (Shore A) wurde gemäß DIN 53 505 bestimmt.

Die Rückprallelastizität (Elastizität) wurde gemäß DIN 53 512 bestimmt. Der Abrieb wurde gemäß DIN 53 516 bestimmt.

Der Druckverformungsrest (Compression set) wurde gemäß DIN 53 517 bestimmt.

10 Die Vulkametrie wurde gemäß DIN 53 529 vorgenommen.

Die Kugelzermürbung erfolgte nach der Methode aus S. Boström, Kautschuk-Handbuch, 5. Band, Berliner Union, Stuttgart, 1962, S. 149 - 150.

Die in den Tabellen 2 und 4 aufgeführten erfindungsgemäßen Beispiele 1 - 23 belegen den Fortschritt in der Alterungsstabilität von Dienkautschuk-Vulkanisaten gegenüber dem Stand der Technik sowie auch gegenüber nicht erfindungsgemäßen Zusammensetzungen der Vergleichsbeispiele I bis XI der Tabellen 3 und 4.

Die Beispiele 1 und 2 stellen eine bevorzugte Vulkanisationsrezeptur mit den Grundmischungen A (Naturkautschuk) und B (cis-Polyisopren) dar. Die Werte nach 14 Tagen Alterung zeigen, daß die Restdehnungswerte (Reißdehnung der Vulkanisate nach 14 Tagen Alterung gegenüber dem Wert des ungealterten Vulkanisates noch 73 bzw. 78 % betragen. Dem gegenüber weist das Vergleichsbeispiel V (7 Teile BDBzTE gemäß EP-0 432 417) nur 62 % Restdehnung auf. Vor allem aber äußert sich die träge Vulkanisation (t_{90} -Wert 26,9 min) des Vergleichsbeispiels in einem völlig unakzeptablen Wert für den Druckverformungsrest (Compression set) sowohl bei 70 als auch bei 100 °C.

Selbst eine Erhöhung der Vulkanisationstemperatur auf 180 °C führt zu keiner Verbesserung: Der t_{90} -Wert betrug immer noch 9,6 Minuten, so daß die bei dieser Temperatur üblichen 10 Minuten Vulkanisationszeit auch nicht ausreichen würden. Die wirtschaftlichen Nachteile sowie die Ausblühungsgefahr bei solch hohen Dosierungen an Vernetzersubstanz im Vergleichsbeispiel V wurde bereits abhandelt.

In Vergleichsbeispiel IV wird eine Naturkautschukmischung mit einem herkömmlichen Thiuramsystem vulkanisiert. Nach 14 Tagen Alterung im Umluftschrank bei 100 °C treten die Nachteile der Thiuramvulkanisation gegenüber dem erfindungsgemäßen System deutlich zu Tage: Nicht nur ist die Restdehnung auf 57 % des Ausgangswertes abgefallen; sondern auch die Strukturfestigkeit nach Pohle (Weiterreißfestigkeit) ist gegenüber den erfindungsgemäßen Beispielen stark abgefallen. Eine Schädigung des Vulkanisates geht auch aus der deutlich abfallenden Rückprallelastizität bei 75 °C hervor.

Ähnliche Nachteile weist ein EV-System auf (Vergleichsbeispiel II). Auch hier belegen der bereits nach 7 Tagen stark zurückgegangene Wert der Weiterreißfestigkeit sowie die nach 14 Tagen stark gesunkene Rückprallelastizität bei 75 °C sehr deutlich eine starke Schädigung des Vulkanisates und damit eine nicht ausreichende Alterungsstabilität im Vergleich zu den erfindungsgemäßen Systemen.

Ein herkömmliches Schwefel-Beschleuniger-System mit 0,6 Teile Sulfenamidbeschleuniger und 2,5 Teilen Schwefel in einer Naturkautschukmischung wurde nur der Vollständigkeit halber in die Tabelle als Vergleichsbeispiel I aufgenommen: Die Werte nach Alterung fallen derart kraß ab, daß an einen praktischen Einsatz unter thermischer Belastung überhaupt nicht zu denken ist.

Aber auch der Einsatz von BDBzTE mit einem Sulfenamidbeschleuniger allein führt nicht zum Ziel, wie das Vergleichsbeispiel III zeigt. Zunächst einmal ist die Vulkanisation noch langsamer als mit 7 Teilen BDBzTE allein, was sich in einem unakzeptablen Compression set-Wert äußert. Nach 14 Tagen Alterung zeigt sich jedoch durch die zurückgehenden Werte für Härte und Rückprallelastizität sowie den ansteigenden Compression set gegenüber den Werten nach 7 Tagen Alterung, daß auch hier ein deutlicher Abbau des Vulkanisates fortschreitet.

Vergleichsbeispiel VII zeigt den Effekt einer zu hohen Dosierung eines Beschleunigers, der am Beispiel einer Grundmischung auf Basis eines cis-Polyisoprens mit dem Beschleuniger Zink-2-merkaptobenzothiazol (ZMBT) gezeigt wird. Nach 14-tägiger Alterung bei 100 °C im Heißluftschrank zeigen die stark abgefallenen Werte für Zugfestigkeit und Weiterreißfestigkeit (Struktur nach Pohle), daß das Vulkanisat dieses Vergleichsbeispiels deutlich weniger alterungsbeständig ist als das erfindungsgemäße Beispiel 3, das eine deutlich bessere Retention der physikalischen Werte wie Zugfestigkeit, Reißdehnung und Compression set aufweist.

Neben den bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung entsprechend den erläuterten Beispielen 1 und 2 führen auch abgeänderte Rezepte im Rahmen der erfindungsgemäßen Vorgabe zu Ergebnissen, die dem Stand der Technik deutlich überlegen sind.

In Beispiel 3 ist die Vulkanisation von cis-Polyisopren mit 3 Teile des BDBzTE sowie mit 0,3 Teile Schwefel und 0,5 Teile des Zink-2-merkaptobenzothiazol(ZMBT) beschrieben. Auf die verbesserte Alte-

rungsstabilität gegenüber dem Vernetzbeispiel VII wird bei ihr etwas weniger oben hingewiesen.

In den Beispielen 4 und 5 wird als Vernetzer BDBzTH eingesetzt. Die Beispiele zeigen, daß mit diesem Vernetzer die geringste Alterungsstabilität zu ihrer Vernetzung ist mit dem Vernetzer BDBzTE. Bei Ausdehnung der Haltbarkeit von 7 auf 14 Tage fällt die Weitertragfähigkeit (Struktur nach Pohl) nicht nennenswert ab, während die im gleichen Zeitraum zunehmende Rückprallelastizität bei 75 °C keinerlei Schädigung des Elastomernetzwerks erkennen läßt. Dieses Ergebnis ist bei cis-Polyisopren weder mit Schwefelpendern noch mit EV-Systemen zu erreichen,

Die Beispiele 6 bis 8 zeigen die Verwendung von BDBzTE mit geringeren Mengen Schwefel und 0,4 bis 0,6 Teile des Sulfenamidbeschleunigers TBBS. Die Vulkanisation wird hierdurch etwas langsamer, jedoch sind die Druckverformungsrestwerte sowohl vor als auch nach Alterung der Vulkanisate deutlich besser als bei Verwendung des Vernetzers allein, oder nur mit Zusatzbeschleuniger (Vergleichsbeispiele III und V). Die Werte der Reißdehnung nach 14-tägiger Alterung bei 100 °C in Relation zu den Ausgangswerten vor der Alterung, liegen besonders in den Beispielen 6 und 7 mit 80 bzw. 74 % außergewöhnlich hoch. Diese Beispiele zeigen, daß eine Erhöhung der Dosierung von BDBzTE nicht unbedingt in allen Kriterien die besseren Werte ergibt.

Die Beispiele 9 und 10 zeigen die Vulkanisation von Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) durch 3 bis 4 Teile des Vernetzers BDBzTE und Zusatz von 0,1 bis 0,2 Teile Schwefel und 0,4 Teil des Zusatzbeschleunigers TBBS. Bei beiden Vulkanisaten werden hervorragende Abrieb- und Druckverformungswerte nach 14-tägiger Alterung erzielt, in der Rezeptur gemäß Beispiel 10, außerdem eine geringere Verhärtung und eine höhere Restdehnung.

Diese beiden Beispiele zeigen, daß bei SBR, der bekanntermaßen zu Verhärtung bei der aeroben Alterung neigt, eine niedrigere Dosierung von Schwefel sowie eine zur Obergrenze tendierende Menge Vernetzer BDBzTE oder BDBzTH günstigere Ergebnisse liefern, wenn man einen möglichst geringen Modulanstieg anstrebt.

Die Vergleichsbeispiele VIII bis X veranschaulichen die Auswirkungen einer gegenüber den Beispielen 9 und 10 (0,2 bzw. 0,1 Teile Schwefel) auf 0,3 bis 0,6 Teile angehobenen Schwefeldosierung in einer SBR-Mischung, und zwar sowohl mit dem Zusatzbeschleuniger TBBS (X : 0,2 Teil) als auch ohne diesen (VIII und IX). Nach 14 Tagen bei 100 °C fallen die Restdehnungen der Mischungen ohne Zusatzbeschleuniger auf nur 18 bis 27 % des Ausgangswertes. Auch in Vergleichsbeispiel VIII liegen die Restwerte für Zugfestigkeit und Reißdehnung nach 14-tägiger Alterung im Umlaufschrank bei 100 °C auf einem deutlich niedrigerem Niveau als bei den erfindungsgemäßen Beispielen 9 und 10, so daß die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens klar zu Tage tritt.

Im Vergleichsbeispiel VI ist die Auswirkung einer zu hohen Schwefeldosierung auf eine Polyisoprenmischung demonstriert (die Menge des Zusatzbeschleunigers TBBS wurde von 0,4 auf 0,2 Teile zurückgenommen, um vergleichbare Spannungswerte der Vulkanisate zu erzielen). Vergleicht man mit dem erfindungsgemäßen Beispiel 2 mit 0,2 Teile Schwefel, so fällt auf, daß bereits nach 7-tägiger Alterung bei 100 °C die Dehnung auf < 300 % (64 % des Ausgangswertes gegenüber 77 % in Beispiel 2) gefallen ist. Auch die Weiterreißfestigkeit ist bei höherer Schwefeldosierung von vorn herein niedriger.

Während in Beispiel 2 das Eigenschaftsniveau nach 14 Tagen bei 100 °C gegenüber 7 Tagen kaum noch weiter abgefallen ist, erkennt man bei Vergleichsbeispiel VI einen deutlichen weiteren Abfall von Zugfestigkeit, Dehnung und Elastizität, was auf eine Schädigung des Netzwerkes deutet. Das erfindungsgemäße System wirkt sich somit in gleicher Weise auf cis-Polyisopren wie auch auf SBR aus.

In Beispiel 11 wird die Vulkanisation eines Verschnittes aus Naturkautschuk, cis-Polybutadien und SBR, wie er in einer Laufflächenmischung für Winterreifen Verwendung findet, mit dem erfindungsgemäßen Vernetzungssystem gezeigt. Auch hier ist eine ausgezeichnete Retention des Druckverformungsrestes sowie der Rückprallelastizität zu beobachten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird sehr vorteilhaft Dibenzothiazyldisulfid (MBTS) entweder in Kombination mit TBBS oder aber allein eingesetzt. Hierbei gelingt es, die Vulkanisationszeiten noch weiter zu verkürzen. So weist eine Polyisoprenmischung nach den Beispielen 14 und 15 einen t_{90} -Wert von nur 14 - 15 Minuten auf. Zugleich kann die Dosierung von BDBzTH von 3,3 auf 2,5 Teile gesenkt werden, ohne daß der Spannungswert des Vulkanisates abfällt. Betrachtet man die Alterungseigenschaften, so wird deutlich, daß trotz reduzierter BDBzTH-Menge ähnlich hervorragende Werte an Strukturfestigkeit, Härte und Elastizität erzielt werden, wie in den Beispielen 2 und 4.

Man darf jedoch die Menge dieses Zusatzbeschleunigers allein nicht zu niedrig halten. Bei nur 0,8 Teilen MBTS (Vergleichsbeispiel XI) erhält man ein unzureichendes Vulkanisat und ungünstige Alterungswerte nach 14 Tagen bei 100 °C, die sich besonders in niedriger Strukturfestigkeit und Rückprallelastizität sowie höherer Erwärmung im Kugelzermürbungstest niederschlagen.

Die Beispiele 17 - 19 demonstrieren die Vorteile des erfundungsgemäß von Verfahrens bei der Vulkanisierung von MBTS als Zusatzbeschleuniger von SBR. Nach 14tägiger Alterung bei 100 °C liegt die Zugfestigkeit des Vulkanisats noch bei 20 MPa und die Reißdehnung dagegen ist in Probe immer noch bei 380 - 500 %, während in den Vergleichsbeispielen VIII-X nur nach 6 - 11,8 MPa Zugfestigkeit und 69 - 196 % Reißdehnung erreicht werden.

Das erfundungsgemäß Verfahren eignet sich ebenfalls besonders zur Vulkanisation von ölfesten Kautschuken. Dies wird durch die Beispiele 20 bis 23 belegt. Wie aus der Tabelle 4 zu entnehmen ist, werden mit einer Kombination von TBBS und MBTS als Zusatzbeschleuniger (Beispiel 20) oder auch mit MBTS allein (Beispiele 21 bis 22) gute Vulkanisationszustände erreicht. Der Tabelle sind ebenfalls die ausgezeichneten Restwerte für Zugfestigkeit, Reißdehnung, Strukturfestigkeit (nach Pohle) und Compression Set, sowie für die dynamischen Werte bei gleichzeitig nur mäßig ansteigender Härte, nach 14 Tagen Alterung bei 100 °C, zu entnehmen.

Demgegenüber wird in den Vergleichsbeispielen VIII-X nur 6 - 11,8 MPa Zugfestigkeit und 69 - 196 % Reißdehnung erreicht.

Die aufgeführten Beispiele 1 bis 23 demonstrieren im Vergleich zu den nicht erfundungsgemäß Vergleichsbeispielen I bis XI die Vorteile des erfundungsgemäß Verfahrens: Einsatz von nur 2 bis 4 Teilen der erfundungsgemäß Vernetzerstoffen BDBzTE oder BDBzTH pro 100 Teilen Kautschuk unter gleichzeitiger Verwendung von 0,05 bis 0,3, vorzugsweise jedoch 0,1 bis 0,2, Teilen Schwefel und 0,3 bis 2,5, besonders jedoch 0,5 bis 1,8 Teilen Mercaptobeschleuniger, wie Zink-2-Merkaptobenzothiazol (ZMBT), 2-Merkaptobenzothiazol (MBT) Dibenzothiazyldisulfid (MBTS), oder 0,1 bis 0,8, vorzugsweise 0,3 bis 0,5, Teilen Sulfenamidbeschleuniger wie N-tert-Butyl-2-benzothiazylsulfenamid (TBBS), unter diesen jedoch vorzugsweise TBBS oder ZMBT; des Weiteren insbesondere Mischungen von 0,7 bis 1,8 Teilen Mercapto- und 0,2 bis 0,6 Teilen Sulfenamidbeschleuniger, wobei hier bevorzugt MBTS und TBBS Verwendung finden.

Man erhält bei Einsatz wirtschaftlicher Mengen und unter Vermeidung von Ausblütherscheinungen im Vulkanisat nach relativ kurzen Vulkanisationszeiten Elastomere von bisher nicht erreichter hervorragender Alterungsbeständigkeit und Reversionsbeständigkeit.

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1:

	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5		
	<u>G R U N D M I S C H U N G</u>											
	A	B	C	D	E	F	G	H				
NR (RSS # Defo 1000)	100	-	-	50	100	-	-	-	-	-	-	-
cis-IR 1)	-	100	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-
E-SBR 1502 2)	-	-	100	-	20	-	-	-	100	-	-	-
E-SBR 1712 3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	137,5
BR 4)	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-
ZnO RS	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Stearinsäure 5)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
I PPD 6)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
6PPD	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Koresin	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Ruß N-339	45	45	45	50	45	45	45	45	50	50	50	75
HAR-Öl	-	-	-	10	-	-	-	-	10	10	10	2

- 1) NATSYN® 2200, Fa. Goodyear
- 2) Styrol-Butadien-Copolymerisat, Styrolgehalt 23,5 %, ML (1 + 4) 100 °C = 50, in wässriger Emulsion polymerisiert, Fa. Hüls AG
- 3) Styrol-Butadien-Copolymerisat, Styrolgehalt 23,5 %, ML (1 + 4) 100 °C = 49, mit 37,5 Teilen hocharomatischem Öl verstreckt, Fa. Hüls AG
- 4) Cis-Polybutadien, cis-1,4-Gehalt mind. 95 %, ML (1 + 4) 100 °C = 46 ± 4, Fa. Hüls AG
- 5) N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamin
- 6) N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamin

Tabelle 2:

Grundmischung	A	B	B	B	B	B	B	C	C	D
Schwefel	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,05	0,2	0,1
TBBS	0,4	0,4	-	0,4	0,4	0,4	0,6	0,4	0,4	0,4
ZMBT	-	-	0,5	-	-	-	-	-	-	-
BDBzTE	3,0	3,0	3,0	-	-	3,0	3,0	4,0	3,0	4,0
BDBzTH	-	-	-	3,3	4,4	-	-	-	-	3,3
Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Vulkanneratur 150 °C										
t_{10}	min.	8,7	8,6	6,9	9,5	12,0	9,9	9,4	10,2	11,7
t_{90}	min.	21,9	24,2	19,0	22,3	25,9	27,4	25,9	27,9	26,8
Vulkanneratur 30 min. bei 150 °C										
Zugfestigkeit	MPa	23,2	21,0	18,7	22,2	20,1	19,2	20,8	19,0	20,4
Reißdehnung	%	516	545	466	582	566	534	591	567	559
Modul 100 %	MPa	2,3	1,7	2,0	1,6	1,5	1,5	1,4	1,3	1,9
Modul 300 %	MPa	12,5	9,2	10,5	9,0	8,5	8,6	7,8	7,6	9,5
Struktur nach	Pöhle	N/mm	87	71	76	81	85	73	75	82
								31	40	56

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Fortsetzung Tabelle 2:

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Härte											
22 °C	Sh.A	65	63	66	60	62	58	59	60	64	65
75 °C	Sh.A	55	53	57	51	51	48	49	50	56	55
Elastizität											
22 °C	%	47	47	48	48	45	47	48	45	46	40
75 °C	%	57	58	60	60	52	57	58	54	55	56
Compression set											
24 h/ 70 °C		25	16	20	21	21	18	19	21	28	30
24 h/100 °C		41	34	32	34	42	40	42	46	49	54
DIN-Abrieb	mm ³	142	162	143	120	-	212	190	201	99	98

55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Fortsetzung Tabelle 2:

Grundmischung	A	B	B	B	B	B	B	C	C	D
	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,05	0,2	0,1
Schwefel	0,4	0,4	-	0,4	0,4	0,4	0,6	0,4	0,4	0,4
TBBS	-	-	0,5	-	-	-	-	-	-	-
ZMBT	3,0	3,0	3,0	-	-	3,0	3,0	4,0	3,0	4,0
BDBzTE	-	-	-	3,3	4,4	-	-	-	-	3,3
BDBzTH										
nach Alterung 7 d/100 °C										
Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Vulkanisation 30 min. bei 150 °C										
Zugfestigkeit	MPa	17,8	18,4	17,3	21,5	19,4	18,8	19,5	16,5	19,8
Reißdehnung	%	375	425	363	474	429	470	474	408	399
Modul 100 %	MPa	3,5	2,7	3,1	2,7	2,7	2,0	2,3	2,3	3,2
Modul 300 %	MPa	15,2	13,0	15	13,1	13,3	10,9	11,6	11,9	15,4
Struktur nach										
Pohle	N/mm	51	56	50	66	71	66	63	65	28
										34
										58

55

Fortsetzung Tabelle 2:

Beispiel		nach Alterung 7 d/100 °C									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Härte											
22 °C	Sh.A	70	70	72	69	70	66	68	72	69	74
75 °C	Sh.A	62	59	64	59	61	57	58	59	63	62
Elastizität											
22 °C	%	52	52	54	52	52	51	49	51	49	52
75 °C	%	59	58	62	58	56	57	56	57	60	61
Compression set											
24 h/ 70 °C		22	20	20	18	18	21	17	19	20	18
24 h/100 °C		23	19	22	21	22	21	23	24	21	24
DIN-Abrieb	mm³	-	-	171	191	-	160	262	168	126	121
											112

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Fortsetzung Tabelle 2:

Grundmischung	A				B				C				D			
	B	B	B	B	B	B	B	B	C	C	C	C	D			
Schwefel	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,05	0,2	0,1	0,1	0,2			
TBBS	0,4	0,4	-	0,4	0,4	0,4	0,4	0,6	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4			
ZMBT	-	-	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
BDBzTE	3,0	3,0	3,0	-	-	3,0	3,0	4,0	3,0	4,0	4,0	4,0	-			
BDBzTH	-	-	-	3,3	4,4	-	-	-	-	-	-	-	3,3			
nach Alterung 14 d/100 °C																
Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11					
Vulkanisation 30 min. bei 150 °C																
Zugfestigkeit	MPa	14,5	16,6	15,2	15,9	14,5	16,9	18,5	14,2	15,8	19,2	12,6				
Reißdehnung	%	343	390	339	379	352	425	435	343	256	355	280				
Modul 100 %	MPa	3,1	2,8	3,3	2,6	2,8	2,3	2,6	2,8	5,2	3,9	4,0				
Modul 300 %	MPa	13,8	13,3	14,7	13,5	13,5	11,9	12,7	13,5	-	18	-				
Struktur nach	Pohle	N/mm	48	53	49	55	60	59	58	55	23	27	54			

55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Fortsetzung Tabelle 2:

		nach Alterung 14 d/100 °C										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Härte												
22 °C	Sh.A	69	69	72	69	72	66	66	68	74	73	76
75 °C	Sh.A	58	61	65	59	63	58	58	60	64	66	68
Elastizität												
22 °C	%	47	52	53	52	52	50	52	53	50	51	41
75 °C	%	57	58	61	60	57	57	58	58	59	59	57
Compression set												
24 h/ 70 °C		29	21	19	26	22	20	20	21	19	18	22
24 h/100 °C		35	25	25	24	25	24	26	23	24	21	-
DIN-Abrieb	mm³	-	-	200	182	-	195	166	168	116	113	128

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Tabelle 3:

Grundfischung	A	A	A	A	B	B	C	C	C
Schweif	2,5	0,4	-	0,6	-	0,5	0,1	0,3	0,5
TBBS	0,6	1,2	0,8	0,8	-	0,2	-	-	0,2
ZMBT	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-
TMTD 80 %	-	-	-	0,4	-	-	-	-	-
BDBzTE	-	-	3,0	-	7,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Vergleichsbeispiel	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Vulkameter 150 °C									X
t_{10}	min.	6,8	8,4	11,6	4,5	10,0	7,7	6,5	14,3
t_{90}	min.	14,6	14,4	30,3	7,6	26,9	17,1	21,6	31,6
Vulkanisation 30 min. bei 150 °C									
Zugfestigkeit	MPa	20,4	19,5	17,7	23,6	18,2	16,7	19,4	17,2
Reißdehnung	%	512	528	561	568	461	417	583	492
Modul 100 %	MPa	2,0	1,5	1,3	1,8	1,9	2,2	1,4	2
Modul 300 %	MPa	9,8	9,2	7,8	10,8	10,9	11,5	7,2	9,7
Struktur nach									
Pohle	N/mm	67	66	57	74	44	69	62	33

55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Fortsetzung Tabelle 3:

Vergleichsbeispiel	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Härte										
22 °C	Sh.A	58	55	57	59	67	60	65	68	67
75 °C	Sh.A	48	44	40	48	53	59	50	54	59
Elastizität										
22 °C	%	50	50	45	52	39	48	47	48	46
75 °C	%	59	58	50	59	50	60	58	55	57
Compression set										
24 h / 70 °C		26	36	53	28	46	16	21	33	25
24 h / 100 °C		-	-	-	-	69	28	40	56	44
DIN-Abrieb	mm³	105	-	-	-	-	-	187	-	108

55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Fortsetzung Tabelle 3:

Grundmischung	A	A	A	A	A	B	B	C	C	C	C
Schwefel	2,5	0,4	-	0,6	-	0,5	0,1	0,3	0,5	0,6	0,6
TBBS	0,6	1,2	0,8	0,8	-	0,2	-	-	-	0,2	-
ZMBT	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-
TMTD 80 %	-	-	-	0,4	-	-	-	-	-	-	-
BDBzTE	-	-	3,0	-	7,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
nach 7 d Alterung bei 100 °C											
Vergleichsbeispiel	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	-
Vulkanisation 30 min. bei 150 °C											
Zugfestigkeit	MPa	13,5	11,1	19,1	11,7	11,8	11,3	19,0	18,0	13,9	12,6
Reißdehnung	%	272	391	466	353	279	269	469	345	251	216
Modul 100 %	MPa	3,2	1,9	2,7	2,4	3,3	3,2	2,3	3,6	4,3	4,8
Modul 300 %	MPa	-	8,2	12,4	10,7	-	-	11,2	16,7	-	-
Struktur nach											
Pohle	N/mm	42	13	62	35	52	42	62	31	24	27

55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Fortsetzung Tabelle 3:

		nach 7 d Alterung bei 100 °C									
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Härte											
22 °C	Sh.A	67	61	67	63	70	70	68	69	74	73
75 °C	Sh.A	57	49	57	50	62	63	58	64	66	66
Elastizität											
22 °C	%	50	46	50	48	49	56	53	49	50	51
75 °C	%	56	60	55	53	54	62	60	61	63	62
Compression set											
24 h/ 70 °C		24	28	24	26	22	22	25	17	15	20
24 h/100 °C		-	-	-	-	26	20	30	23	17	16
DIN-Abrieb	mm³	214	-	-	-	177	-	199	108	122	122

55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

55

Fortsetzung Tabelle 3:

Grundmischung	A		A		A		A		B		B		C		C	
	A	A	A	A	A	A	B	B	C	C	C	C	C	C	C	C
Schwefel	2,5	0,4	-	0,6	-	0,5	0,1	0,3	0,5	0,6	-	-	-	-	-	-
TBBS	0,6	1,2	0,8	0,8	-	0,2	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-
ZMBT	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-
TMTD 80 %	-	-	-	-	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BDBzTE	-	-	-	3,0	-	7,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
nach 14 d Alterung bei 100 °C																
Vergleichsbeispiel	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	-	-	-	-	-	-
Vulkanisation 30 min. bei 150 °C																
Zugfestigkeit	MPa	3,4	6,6	16,2	9,6	11,3	9,8	5,9	9,2	6,0	11,8	-	-	-	-	-
Reißdehnung	%	58	311	429	323	284	234	265	132	69	196	-	-	-	-	-
Modul 100 %	MPa	-	1,7	2,5	2,1	3,1	3,1	1,9	7,3	-	5,2	-	-	-	-	-
Modul 300 %	MPa	-	6,5	11,8	9,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Struktur nach	Pohle	N/mm	11	12	53	15	51	39	33	21	16	25	-	-	-	-

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Fortsetzung Tabelle 3:

		nach 14 d Alterung bei 100 °C								
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	X
Härte										
22 °C	Sh.A	73	60	64	62	72	71	67	73	76
75 °C	Sh.A	63	47	54	50	64	63	58	65	68
Elastizität										
22 °C	%	43	42	43	38	49	53	51	51	50
75 °C	%	53	45	49	45	58	58	58	60	61
Compression set										
24 h/ 70 °C	-	28	40	35	37	23	24	24	15	18
24 h/100 °C	-	-	-	-	-	33	29	37	21	25
DIN-Abrieb	mm³	265	-	-	-	-	-	-	190	113
									118	172

55

Tabelle 4 / Grundmischung E:

	Rezeptur		12	13	XI
5	Schwefel		0,2	0,2	0,2
	TBBS		0,4	0,0	0,0
	MBTS		1,0	1,5	0,0
10	BDBzTH		2,5	2,5	3,5
	Vulkameter 150 °C, t ₁₀	min.	4,8	4,1	11
	t ₉₀	min.	14,2	13,2	25,6
15	Vulkameter 180 °C, t ₁₀	min.	1,6	1,4	2,5
	t ₉₀	min.	3,4	3,1	4,4
	Vulkanisation bei 180 °C	min.	10	10	10
20	Zugfestigkeit	MPa	23,1	25,1	22
	Reißdehnung	%	512	519	529
	Modul 100 % Dehnung	MPa	2,1	2,2	1,9
	Modul 300 % Dehnung	MPa	12,7	13,4	11,1
25	Struktur nach Pohle	N/mm	77	81	70
	bleibende Dehnung	%	10	10	12
	Härte 22 °C	Shore A	64	63	62
30	Härte 75 °C	Shore A	54	53	52
	Elastizität 22 °C	%	48	51	45
	Elastizität 75 °C	%	59	62	54
35	Compression set 24 h/ 70 °C	%	17	17	25
	Compression set 24 h/ 100 °C	%	33	31	35
	DIN-Abrieb	mm ³	160	147	176
	Vulkanisation bei 180 °C	min.	20	20	20
40	Kugelzermürbung 150 N	°C	106	101	159
	200 N	°C	146	139	12'
	250 N	°C	14,8'	14,8'	
45	Goodrich Methode 5	°C	32	34	Verf.
	Verformung	%	-0,8	-1,5	zu hoch

50 ': Zeit in Minuten nach der die Kugel unter den angegebenen Bedingungen zerstört wurde.

Fortsetzung Tabelle 4 / Grundmischung E:

	<u>Rezeptur</u>		12	13	XI
5	<u>Alterung 7 Tage bei 100 °C</u>				
	Zugfestigkeit	MPa	20,1	20,5	16,9
	Reißdehnung	%	421	412	405
10	Modul 100 % Dehnung	MPa	2,7	3	2,6
	Modul 300 % Dehnung	MPa	14,5	15,5	12,9
	Struktur nach Pohle	N/mm	70	68	25
15	bleibende Dehnung	%	6	8	8
	Härte 22 °C	Shore A	67	68	69
	Härte 75 °C	Shore A	58	58	57
20	Elastizität 22 °C	%	49	51	47
	Elastizität 75 °C	%	59	61	52
	Compression set 24 h/ 70 °C	%	14	12	21
	Compression set 24 h/ 100 °C	%	25	23	24
25	DIN-Abrieb	mm ³	161	160	171
	Kugelzermürbung 150 N	°C	88	79	104
	200 N	°C	118	108	144
30	250 N	°C	139	126	186
	300 N	°C	159	150	6'
	350 N	°C	13'	179	
	400 N	°C		8'	
35					

40

45

50

55

Fortsetzung Tabelle 4 / Grundmischung E:

5	<u>Rezeptur</u>		12	13	XI
<u>Alterung 14 Tage bei 100 °C</u>					
10	Zugfestigkeit	MPa	20,2	18,8	10,2
	Reißdehnung	%	429	406	350
	Modul 100 % Dehnung	MPa	2,9	2,9	2
	Modul 300 % Dehnung	MPa	14,5	14,9	9,3
15	Struktur nach Pohle	N/mm	61	60	13
	bleibende Dehnung	%	10	11	10
	Härte 22 °C	Shore A	66	66	65
20	Härte 75 °C	Shore A	57	56	49
	Elastizität 22 °C	%	49	52	42
	Elastizität 75 °C	%	56	59	46
25	Compression set 24 h/ 70 °C	%	22	20	33
	Compression set 24 h/ 100 °C	%	35	34	40
	DIN-Abrieb	mm ³	175	169	234
	Kugelzermürbung 150 N	°C	82	81	104
30	200 N	°C	114	111	140
	250 N	°C	137	132	175
	300 N	°C	159	154	8'
35	350 N	°C	187	177	
	400 N	°C	5'	5'	

40

45

50

55

Tabelle 4 / Grundmischung F:

	<u>Rezeptur</u>	14	15	16	XI
5	Schwefel	0,2	0,2	0,1	0,2
	TBBS	0,4	0,0	0,0	0,0
	MBTS	1,0	1,5	1,5	0,8
10	BDBzTH	2,5	2,5	3,5	3,5
	Vulkameter 150 °C, t ₁₀	min.	4,4	4,1	5
	t ₉₀	min.	15,3	14,5	19,5
15	Vulkameter 180 °C, t ₁₀	min.	1,4	1,3	1,7
	t ₉₀	min.	3,8	3,7	4,4
20	<u>Vulkanisation bei 180 °C min.</u>	10	10	10	10
	Zugfestigkeit	MPa	22,6	21,2	21,4
	Reißdehnung	%	556	522	559
25	Modul 100 % Dehnung	MPa	1,8	1,8	1,7
	Modul 300 % Dehnung	MPa	10,2	10,1	9,1
	Struktur nach Pohle	N/mm	63	74	65
	bleibende Dehnung	%	10	10	10
30	Härte 22 °C	Shore A	62	61	62
	Härte 75 °C	Shore A	52	52	51
	Elastizität 22 °C	%	48	49	47
35	Elastizität 75 °C	%	60	60	57
	Compression set				
	24 h/70 °C	%	12	12	15
	Compression set				
40	24 h/100 °C	%	25	24	31
	DIN-Abrieb	mm ³	158	162	169
45	<u>Vulkanisation bei 180 °C min.</u>	20	20	20	20
	Kugelzermürbung 150 N	°C	101	100	109
	200 N	°C	127	129	133
	250 N	°C	151	159	176
50	Goodrich Methode 5	°C	29	29	30
					38

Fortsetzung Tabelle 4 / Grundmischung F:

5	<u>Rezeptur</u>		14	15	16	XI
<u>Alterung 7 Tage bei 100 °C</u>						
10	Zugfestigkeit	MPa	21,3	20,5	19,3	20,2
	Reißdehnung	%	487	463	441	494
	Modul 100 % Dehnung	MPa	2,5	2,5	2,5	2,2
	Modul 300 % Dehnung	MPa	12,5	12,8	12,8	11,1
15	Struktur nach Pohle	N/mm	64	69	63	65
	bleibende Dehnung	%	10	8	7	10
	Härte 22 °C	Shore A	68	68	67	66
20	Härte 75 °C	Shore A	58	60	59	57
	Elastizität 22 °C	%	50	52	52	58
	Elastizität 75 °C	%	59	61	60	54
25	Compression set					
	24 h/70 °C	%	15	14	11	18
	Compression set					
	24 h/100 °C	%	23	23	22	24
30	DIN-Abrieb	mm ³	168	173	173	183
	Kugelzermürbung 150 N	°C	89	89	101	105
	200 N	°C	117	117	127	138
35	250 N	°C	136	137	147	157
	300 N	°C	157	156	169	14,8'
	350 N	°C	189	168	9'	
40	400 N	°C	5'	5'		
	Goodrich Methode 5	°C	37	34	35	43
	Verformung	%	0,6	±0,0	-0,5	-1,2

45

50

55

Fortsetzung Tabelle 4 / Grundmischung F:

5	<u>Rezeptur</u>		14	15	16	XI
<u>Alterung 14 Tage bei 100 °C</u>						
10	Zugfestigkeit	MPa	18,3	21,2	20,1	18,6
	Reißdehnung	%	439	478	461	474
	Modul 100 % Dehnung	MPa	2,6	2,5	2,6	2,3
	Modul 300 % Dehnung	MPa	12,3	12,5	12,7	11,1
15	Struktur nach Pohle	N/mm	51	48	54	27
	bleibende Dehnung	%	9	10	9	10
	Härte 22 °C	Shore A	66	70	68	64
20	Härte 75 °C	Shore A	58	59	60	55
	Elastizität 22 °C	%	50	50	40	48
	Elastizität 75 °C	%	59	57	59	52
25	Compression set					
	24 h/70 °C	%	21	23	19	24
Compression set						
	24 h/100 °C	%	32	31	33	33
30	DIN-Abrieb	mm ³	177	178	177	199
	Kugelzermürbung 150 N	°C	89	90	921	104
	200 N	°C	117	120	125	135
35	250 N	°C	138	139	143	160
	300 N	°C	158	157	157	14,8'
	350 N	°C	188	178	14,8'	
40	400 N	°C	7'	7'		
	Goodrich Methode 5	°C	41	39	41	54
	Verformung	%	-2,1	-1,6	-2,1	-0,9

45

50

55

Tabelle 4 / Grundmischung G:

	<u>Rezeptur</u>		17	18	19
5	Schwefel		0,2	0,1	0,2
	TBBS		0,0	0,4	0,4
	MBTS		1,5	1,5	1,5
10	BDBzTH		3,0	3,5	2,0
	Vulkameter 150 °C, t ₁₀	min.	9,8	10,9	9,5
	t ₉₀	min.	23,8	25,8	22,1
15	Vulkameter 180 °C, t ₁₀	min.	2,5	2,7	2,4
	t ₉₀	min.	5	5,8	5,1
	<u>Vulkanisation bei 180 °C</u>	min.	10	10	10
20	Zugfestigkeit	MPa	20,3	22,9	22,5
	Reißdehnung	%	535	590	632
	Modul 100 % Dehnung	MPa	2	1,9	1,7
25	Modul 300 % Dehnung	MPa	10,4	9,9	8,8
	Struktur nach Pohle	N/mm	43	46	48
	bleibende Dehnung	%	10	11	13
30	Härte 22 °C	Shore A	63	62	62
	Härte 75 °C	Shore A	55	53	52
	Elastizität 22 °C	%	43	43	43
35	Elastizität 75 °C	%	53	53	52
	Compression set 24 h/70 °C	%	17	20	19
	Compression set 24 h/100 °C	%	34	43	36
	DIN-Abrieb	mm ³	112	115	115
40	<u>Vulkanisation bei 180 °C</u>	min.	20	20	20
	Kugelzermürbung 150 N	°C	98	103	112
	200 N	°C	126	155	187
45	250 N	°C	151	155	187
	300 N	°C	175	178	187
	350 N	°C	7'	10'	6'
50	Goodrich Methode 5	°C	44	47	55
	Verformung	%	-0,8	-1,9	-1,8

Fortsetzung Tabelle 4 / Grundmischung G:

5	<u>Rezeptur</u>		17	18	19
<u>Alterung 7 Tage bei 100 °C</u>					
	Zugfestigkeit	MPa	21,2	20,6	22,2
10	Reißdehnung	%	447	465	556
	Modul 100 % Dehnung	MPa	2,8	2,9	2,4
	Modul 300 % Dehnung	MPa	14,2	14,4	11,8
15	Struktur nach Pohle	N/mm	36	36	43
	bleibende Dehnung	%	7	7	11
	Härte 22 °C	Shore A	67	66	64
	Härte 75 °C	Shore A	59	59	56
20	Elastizität 22 °C	%	47	47	46
	Elastizität 75 °C	%	57	57	54
<u>Compression set</u>					
25	24 h/70 °C	%	12	12	14
<u>Compression set</u>					
	24 h/100 °C	%	21	24	22
30	DIN-Abrieb	mm ³	122	120	117
	Kugelzermürbung 150 N	°C	89	94	100
	200 N	°C	119	119	132
	250 N	°C	138	146	159
35	300 N	°C	158	169	183
	350 N	°C	181	14'	8'
	400 N	°C	6'		
40	Goodrich Methode 5	°C	44	43	53
	Verformung	%	0,8	1	-0,8

45

50

55

Fortsetzung Tabelle 4 / Grundmischung G:

	<u>Rezeptur</u>	<u>17</u>	<u>18</u>	<u>19</u>
<u>Alterung 14 Tage bei 100 °C</u>				
	Zugfestigkeit	MPa	19,5	20,4
10	Reißdehnung	%	382	401
	Modul 100 % Dehnung	MPa	3,5	3,4
	Modul 300 % Dehnung	MPa	16,3	15,9
15	Struktur nach Pohle	N/mm	32	30
	bleibende Dehnung	%	6	6
	Härte 22 °C	Shore A	72	72
20	Härte 75 °C	Shore A	63	63
	Elastizität 22 °C	%	46	46
	Elastizität 75 °C	%	56	56
25	Compression set 24 h/70 °C	%	14	13
	Compression set 24 h/100 °C	%	18	21
30	DIN-Abrieb	mm ³	125	131
	Kugelzermürbung 150 N	°C	92	96
	200 N	°C	120	123
35	250 N	°C	140	145
	300 N	°C	160	164
	350 N	°C	184	188
	400 N	°C	6,5'	3'
40	Goodrich Methode 5	°C	42	44
	Verformung	%	-1,0	-0,7
45				-4,1

50

55

Tabelle 4 / Grundmischung H:

	<u>Rezeptur</u>	<u>20</u>	<u>21</u>	<u>22</u>	<u>23</u>
5	Schwefel	0,2	0,2	0,3	0,2
	TBBS	0,4	0,0	0,0	0,4
	MBTS	0,8	1,5	1,5	1,0
10	BDBzTH	4,0	4,0	3,5	3,5
	Vulkameter 150 °C, t ₁₀	min.	12	10,9	10,3
	t ₉₀	min.	26,2	25,5	22,3
15	Vulkameter 180 °C, t ₁₀	min.	2,8	2,5	2,3
	t ₉₀	min.	5	5	4,6
	<u>Vulkanisation bei 180 °C min.</u>	<u>10</u>	<u>10</u>	<u>10</u>	<u>10</u>
20	Zugfestigkeit	MPa	19,5	19	18,6
	Reißdehnung	%	510	518	489
	Modul 100 % Dehnung	MPa	2,1	2	2,2
25	Modul 300 % Dehnung	MPa	11,3	10,7	11,6
	Struktur nach Pohle	N/mm	36	37	37
	bleibende Dehnung	%	11	11	11
30	Härte 22 °C	Shore A	63	63	65
	Härte 75 °C	Shore A	53	54	56
	Elastizität 22 °C	%	33	33	32
	Elastizität 75 °C	%	51	49	48
35	Compression set				
	24 h/70 °C	%	16	17	14
	Compression set				
40	24 h/100 °C	%	33	34	30
	DIN-Abrieb	mm ³	108	111	124
	<u>Vulkanisation bei 180 °C min.</u>	<u>20</u>	<u>20</u>	<u>20</u>	<u>20</u>
45	Kugelzermürbung 150 N	°C	105	110	109
	200 N	°C	140	144	141
	250 N	°C	166	181	176
	300 N	°C	14,8'	7'	10'
50	Goodrich Methode 5	°C	51	49	47
	Verformung	%	-1,2	-0,4	0,4
					-1,3

Fortsetzung Tabelle 4 / Grundmischung H:

5	<u>Rezeptur</u>	20	21	22	23
<u>Alterung 7 Tage bei 100 °C</u>					
10	Zugfestigkeit	MPa	18,2	17,7	17,3
	Reißdehnung	%	426	424	394
	Modul 100 % Dehnung	MPa	3	3,1	3,3
	Modul 300 % Dehnung	MPa	13,8	13,9	14,4
15	Struktur nach Pohle	N/mm	36	34	35
	bleibende Dehnung	%	11	11	10
	Härte 22 °C	Shore A	66	66	66
20	Härte 75 °C	Shore A	57	57	57
	Elastizität 22 °C	%	36	36	36
	Elastizität 75 °C	%	49	49	50
25	Compression set				
	24 h/70 °C	%	15	13	13
	Compression set				
	24 h/100 °C	%	23	22	20
30	DIN-Abrieb	mm ³	138	126	134
	Kugelzermürbung 150 N	°C	103	102	99
	200 N	°C	138	133	132
35	250 N	°C	159	155	156
	300 N	°C	14'	178	178
	350 N	°C		12'	14,8'
40	Goodrich Methode 5	°C	55	50	50
	Verformung	%	-0,6	-0,7	-0,2
45					

50

55

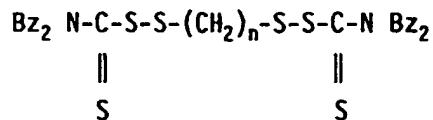
Fortsetzung Tabelle 4 / Grundmischung H:

5	<u>Rezeptur</u>	20	21	22	23
<u>Alterung 14 Tage bei 100 °C</u>					
10	Zugfestigkeit	MPa	17,9	18	17,1
	Reißdehnung	%	424	411	381
	Modul 100 % Dehnung	MPa	3,5	3,6	3,7
15	Modul 300 % Dehnung	MPa	14,1	14,6	14,8
	Struktur nach Pohle	N/mm	34	33	32
	bleibende Dehnung	%	12	10	10
	Härte 22 °C	Shore A	71	72	73
20	Härte 75 °C	Shore A	60	61	61
	Elastizität 22 °C	%	35	36	36
	Elastizität 75 °C	%	47	48	48
25	Compression set 24 h/70 °C	%	17	16	16
	Compression set 24 h/100 °C	%	24	25	23
30	DIN-Abrieb	mm ³	139	147	156
	Kugelzermürbung 150 N	°C	104	110	106
	200 N	°C	134	134	137
35	250 N	°C	160	156	159
	300 N	°C	187	182	186
	350 N	°C	7'	11,5'	4'
40	Goodrich Methode 5	°C	57	53	53
	Verformung	%	-2,5	-2,3	-2,4
					-3,3

45 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Dienkautschuk-Vulkanisaten mit sehr hoher Alterungsstabilität und Reversionsbeständigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß die Vulkanisation in Gegenwart von
 a) 1 bis 4,5 Teile Vernetzersubstanzen mit der Formel

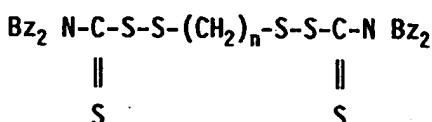
50



55

wobei n gleich 2 oder 6 und Bz gleich Benzyl bedeutet, und
 b) 0,05 bis 0,3 Teile Schwefel, und

- c 1) 1 bis 2,5 Teile Mercaptobeschleuniger oder
c 2) 0,2 bis 0,8 Teile Sulfenamidbeschleuniger oder
c 3) 0,3 bis 2,5 Teile Mercaptobeschleuniger und
0,1 bis 0,8 Teile Sulfenamidbeschleuniger,
5 bezogen auf 100 Teile Dienkautschuk, bei Temperaturen von 140 bis 200 °C durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß pro 100 Teile Dienkautschuk
10 a) 2 bis 4 Teile Vernetzersubstanz, und
b) 0,1 bis 0,2 Teile Schwefel, und
c 1) 1,3 bis 1,8 Teile Mercaptobeschleuniger oder
c 2) 0,3 bis 0,5 Teile Sulfenamidbeschleuniger oder
c 3) 0,6 bis 1,5 Teile Mercaptobeschleuniger und
15 0,2 bis 0,6 Teile Sulfenamidbeschleuniger
verwendet werden.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2,
dadurch gekennzeichnet,
20 daß der Dienkautschuk aus Naturkautschuk, cis-Polyisopren, cis-Polybutadien, Emulsions-SBR, Lösungs-SBR, Vinyl-Polybutadien, Vinyl-SBR, 3,4-Polyisopren, Nitrilkautschuk oder Polyoctenamer sowie aus Mischungen derselben besteht.
4. Verfahren nach Anspruch 3,
25 dadurch gekennzeichnet,
daß der Dienkautschuk ölverstreckt ist.
5. Verwendung von
30 a) 1 bis 4,5 Teile Vernetzersubstanzen mit der Formel



wobei n gleich 2 oder 6 und Bz gleich Benzyl bedeutet, und
b) 0,05 bis 0,3 Teile Schwefel, und
40 c 1) 1 bis 2,5 Teile Mercaptobeschleuniger oder
c 2) 0,2 bis 0,8 Teile Sulfenamidbeschleuniger oder
c 3) 0,3 bis 2,5 Teile Mercaptobeschleuniger und 0,1 bis 0,8 Teile Sulfenamidbeschleuniger,
bezogen auf 100 Teile Dienkautschuk zur Vulkanisation von Dienkautschuken.

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 4120

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kenntzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5)
A	EP-A-0 432 405 (HÜLS AG) * Zusammenfassung * * Seite 3, Zeile 24 - Seite 4, Zeile 18 * -----	1-5	C08L21/00 C08K5/39
RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)			
C08K			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchierort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 26 OKTOBER 1992	Prüfer METTLER R.M.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 530590A

BASIC-ABSTRACT: Dien rubber vulcanisates are prep'd. by vulcanising in the presence of (A) 1-4.5 parts crosslinking substance of general formula $X(CH_2)_nX$ (I); (B) 0.05-0.3 parts sulphur; and (C) (i) 1-2.5 parts mercapto-accelerator or (2) 0.2-0.8 parts sulphenamid accelerator or (3) 0.3-2.5 parts mercapto-accelerator and 0.1-0.8 parts sulphenamide accelerator; to 100 parts general purpose rubber at 140-200 deg. C. X is $-S-S-C(=S)N(Bz)_2$; Bz = benzyl; and n = 2-6.

The rubber is pref. oil treated and pref. consists of natural rubber, cis-polyisoprene, cis-polybutadiene, emulsion SBR, soln. SBR, vinyl-polybutadiene, vinyl SBR, 3,4-polyisoprene, nitrile rubber or polyoctenamer or mixts.

EP 0530590A1

USE/ADVANTAGE - For prepn. of general purpose rubber. The vulcanise exhibits improved resistance to ageing and improved stability under aerobic and anaerobic condition

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 530590B

EQUIVALENT-ABSTRACTS: Process for the production of diene rubber vulcanisates having very high ageing stability and reversion resistance, characterised in that the vulcanisation is carried out in the presence of a) 1 to 4.5 parts of crosslinking substances having the formula (I), where n is equal to 2 or 6 and Bz is equal to benzyl, and b) 0.05 to 0.3 parts of sulphur, and c1) 1 to 2.5 parts of mercapto accelerator, or c2) 0.2 to 0.8 parts of sulphenamide accelerator or c3) 0.3 to 2.5 parts of mercapto accelerator and 0.1 to 0.8 parts of sulphenamide accelerator, based on 100 parts of diene rubber, at temperatures of 140 to 200 deg.C.

Details Text Image HTML FULL

Start

Document7 - Microsoft Word

EAST - 09841462.wsp[1]

EAST Browser - L12

teach claim 4